

09/249,100
40f9

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 3月 5日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第053367号

出 願 人

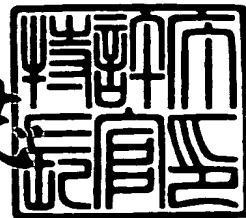
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

1999年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3004451

【書類名】 特許願

【整理番号】 P149015

【提出日】 平成10年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 7/04

【発明の名称】 担持酸化ルテニウム触媒の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 日比 卓男

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 阿部川 弘明

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-220-3404

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-220-3404

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010238

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 担持酸化ルテニウム触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 担体に担持したハロゲン化ルテニウムを還元剤で処理した後
に酸化する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、下記の工程を含む担持
酸化ルテニウム触媒の製造方法。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する
工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添
加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものを還元性化合物で処理す
る工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

【請求項 2】 下記の工程を含む請求項 1 の製造方法。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する
工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添
加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものを還元性化合物で処理す
る工程

アルカリ金属塩化物添加工程：還元性化合物処理工程で得たものにアルカリ金
属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程

【請求項 3】 下記の工程を含む請求項 1 の製造方法。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する
工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添
加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工

程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得たものを酸化する工程

【請求項4】 下記の工程を含む請求項1の製造方法。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：ヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、活性の高い触媒を製造できる方法であり、従来はハロゲン化ルテニウムを還元性化合物処理しても活性の高い触媒は製造できなかったが、アルカリで前処理することによって還元性化合物処理で活性の高い触媒が製造できたという特徴を有する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化ルテニウム触媒は塩化水素の酸化反応による塩素の製造法の触媒として有用であり、塩化ルテニウムを加水分解し、酸化し、焼成して得られることが知られている。たとえば、特開平9-67103号公報ではルテニウム化合物をアルカリ金属水酸化物で加水分解した後、水酸化チタンに担持し空気焼成することによって酸化チタンに担持した酸化ルテニウム触媒が得られることが記載されている。また、我々は、担持金属ルテニウム触媒を酸化することによって担持酸化ル

テニウム触媒が得られることを見いだしている。担持金属ルテニウム触媒としては、たとえば、塩化ルテニウムを担体に担持して乾燥した後、水素気流中で加熱して担持金属ルテニウム触媒を調製する方法や、ルテニウム化合物を担体に担持して乾燥した後、還元性水素化合物で還元し担持金属ルテニウム触媒を調製する方法などがあげられる。しかし、塩化ルテニウムを水素で還元した場合は、ルテニウムのシンタリングが生じるので、水素還元触媒を酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒は活性が低いという問題点があった。また、一般的にハロゲン化ルテニウムは還元性化合物で還元されることがなく、例えば、塩化ルテニウムにヒドラジンを加えると錯体を形成することが知られており、塩化ルテニウムにヒドラジンを加えた後に酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒は活性が低いという問題点があった。

【0003】

工業的には触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことによって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるのでコスト的には有利になる。一般的には、活性の高い触媒を用い、より低温で反応を行うことによってより有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、活性の高い担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であり、従来はハロゲン化ルテニウムを還元性化合物処理しても活性の高い触媒は製造できなかったが、アルカリで前処理することによって還元性化合物処理で活性の高い触媒が製造できるという担持酸化ルテニウム触媒の製造方法を提供する点に存するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、担体に担持したハロゲン化ルテニウムを還元剤で処理した後に酸化する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、下記の工程を含む

担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に係るものである。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものを還元性化合物で処理する工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

【0006】

【発明の実態の形態】

本発明において製造される担持酸化ルテニウム触媒とは、ハロゲン化ルテニウム担持工程、アルカリ処理工程、還元性化合物処理工程、酸化工程で調製される担持酸化ルテニウム触媒、好ましくは、ハロゲン化ルテニウム担持工程、アルカリ処理工程、還元性化合物処理工程、アルカリ金属塩化物添加工程、酸化工程で調製される担持酸化ルテニウム触媒である。

【0007】

担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、及び複合酸化物があげられ、好ましい担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカで、更に好ましい担体は、酸化チタンである。

【0008】

担体に担持するハロゲン化ルテニウムとしては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などルテニウムのハロゲン化物があげられる。好ましいハロゲン化ルテニウムとしては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0009】

担体にハロゲン化ルテニウムを担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。

【0010】

アルカリ処理工程で使用するアルカリはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、及びアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられる。アルカリとしては、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、が用いられる。溶媒としては水が好ましく用いられる。

【0011】

還元性化合物処理工程で使用する還元性化合物としてはヒドラジン、メタノール、ホルムアルデヒド、又は、ヒドラジン、メタノール、ホルムアルデヒドの水溶液やアルコールなどの有機溶媒の溶液があげられるが、好ましくは、ヒドラジン及びヒドラジンの溶液があげられる。

【0012】

還元性化合物で処理する方法としては、アルカリ処理工程で得られたものを還元性化合物、又は、還元性化合物の溶液に浸漬したり、還元性化合物、又は、還元性化合物の溶液を含浸したりする方法があげられる。

【0013】

還元性化合物で処理した後にアルカリ金属塩化物を添加する方法も好ましい方法である。

【0014】

次いで、酸化する方法としては、空气中で焼成する方法が例としてあげられる。

【0015】

酸化ルテニウムと担体の重量比は、好ましくは、0.1/99.9～20.0/80.0であり、より好ましくは、0.5/99.5～15.0/85.0であり、更により好ましくは1.0/99.0～15.0/85.0である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとし

ては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウムなどが例としてあげられる。

【0016】

本発明になる担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得たものを酸化する工程

【0017】

また、本発明になる担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：ヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程

【0018】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。担体に担持するルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などルテニウムのハロゲン化物があげられる。好ましいハロゲン化ルテニウムとしては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 R

uBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0019】

ハロゲン化ルテニウム担持工程で使用されるハロゲン化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと担体の重量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、ハロゲン化ルテニウムの溶液を担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。好ましくは含浸法があげられる。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。次に含浸したものを乾燥することもできるし、乾燥せずにアルカリ処理することもできるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。含浸したものを乾燥する条件として、好ましくは $50\sim 200^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $1\sim 10$ 時間である。

【0020】

アルカリ処理工程はハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程である。アルカリ処理工程で使用されるアルカリはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、及びアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられる。アルカリとしては、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、が用いられる。溶媒としては水が好ましく用いられる。アルカリの濃度は用いるアルカリによって異なるが、好ましくは $0.1\sim 10\text{ mol/l}$ があげられる。ハロゲン化ルテニウムとアルカリのモル比はハロゲン化ルテニウム1モルに対して例えば水酸化ナトリウムであれば3モルが当量であるが、好ましくはハロゲン化ルテニウムの $0.1\sim 20$ 倍当量のアルカリが使用される。アルカリの溶液に含浸する時間は通常 $1\sim 60$ 分であるが、含浸する時間が長いと触媒の活性が低下するので、好ましくは、 $1\sim 10$ 分があげられる。温度は好ましくは $0\sim 100^\circ\text{C}$ が用いられるが、より好ましくは $10\sim 60^\circ\text{C}$ があげられる。

【0021】

ヒドラジン処理工程はアルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程である。ヒドラジンで処理する方法としては、ヒドラジンの溶液に含浸する、

ヒドラジンの溶液に浸漬するなどの方法がある。前工程でアルカリ処理を行った担持ハロゲン化ルテニウムとアルカリ溶液は混合された状態で、ヒドラジン溶液に加えられてもかまわないし、アルカリ溶液を濾別してからヒドラジン溶液に加えてもかまわない。担持ハロゲン化ルテニウムにアルカリを含浸した後、直ちにヒドラジン溶液に加える方法が好ましい方法としてあげられる。ヒドラジン処理工程で使用するヒドラジンの濃度は、好ましくは 0.1 mol/l 以上があげられるが、ヒドラジン-水和物などのヒドラジン水和物をそのまま用いてもよい。あるいはアルコールなどの有機溶媒の溶液として使用される。好ましくは、水溶液あるいはヒドラジン水和物が用いられる。ヒドラジンは無水物も一水和物も使用できる。ハロゲン化ルテニウムとヒドラジンのモル比は、好ましくはハロゲン化ルテニウムの $0.1 \sim 20$ 倍モルが使用される。ヒドラジンの溶液に浸漬する時間は好ましくは5分～1時間があげられるが、より好ましくは、 $10 \sim 30$ 分があげられる。温度は、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ があげられるが、より好ましくは、 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ があげられる。ヒドラジン溶液に浸漬した後に好ましくは、触媒は溶液と濾別される。

【0022】

より好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造した触媒を洗浄してアルカリ及びヒドラジンを除去し、乾燥して、次のアルカリ金属塩化物添加工程でアルカリ金属塩化物を添加した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。

【0023】

更に好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造した触媒を、アルカリ金属塩化物の水溶液で洗浄した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。この方法は、アルカリ及びヒドラジンの除去とアルカリ金属塩化物の添加を同じ工程で行えるため好ましい。

【0024】

アルカリ金属塩化物添加工程はヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で触媒を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の

存在下、ヒドラジン処理した触媒を酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換することが好ましい調製例である。

【0025】

アルカリ金属塩化物としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5.0が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【0026】

アルカリ金属塩化物水溶液の含浸方法としては、洗浄、乾燥されたヒドラジン処理ルテニウム触媒に含浸する方法があげられるが、ヒドラジン処理されたルテニウム触媒を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水溶液で洗浄して含浸する方法が更に好ましい方法としてあげられる。

【0027】

触媒の洗浄の際にpHを調整する目的でアルカリ金属塩化物の水溶液に塩酸を添加することもできる。アルカリ金属塩化物の水溶液の濃度は好ましくは0.01～10mol/lがあげられるが、より好ましくは、0.1～5mol/lがあげられる。

【0028】

洗浄の目的はアルカリ及びヒドラジンを除去することであるが、本発明の効果を損ねない範囲でアルカリ及びヒドラジンを残存させることもできる。

【0029】

アルカリ金属塩化物を添加した後、触媒は通常乾燥される。乾燥条件は、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0030】

酸化工程はヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いない場合）であるか、又はアルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いた場合）である。

酸化工程としては空気中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、ヒドラジン処理したものを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常は空気があげられる。

【0031】

焼成温度は、好ましくは100～600℃であり、より好ましくは280～450℃である。焼成温度が低すぎるとヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウム前駆体のまま多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、好ましくは30分～10時間である。

【0032】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが重要である。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【0033】

焼成により、担体に担持されたヒドラジン処理により生成した粒子は担持酸化ルテニウム触媒に変換される。ヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、ヒドラジン処理により生成した粒子は、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、ヒドラジン処理により生成した粒子が残留していることも許容され得る。

【0034】

ヒドラジン処理をしたものを酸化処理をした後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

【0035】

洗浄した触媒は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0036】

以上の工程で製造された担持酸化ルテニウム触媒は高活性であり、塩化ルテニウムを水素で還元した触媒を酸化して調製した触媒よりも高活性である。また、従来の塩化ルテニウムをヒドラジン処理し、酸化処理した触媒よりも、アルカリ前処理してヒドラジン処理し、酸化処理した触媒の方が高活性である。

【0037】

本発明の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を得ることもできる。塩素を得るにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、通常固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり、原料ガスと触媒の接触を十分行うことができるので高転化率を達成できるなどの利点がある。また、流動層方式は反応器内の除熱を十分に行うことができ、反応器内の温度分布幅を小さくできる利点がある。

【0038】

反応温度は、高温の場合、高酸化状態のルテニウム酸化物の揮散が生じるのでより低い温度で反応することが望まれ、100～500℃が好ましく、より好ましくは200～380℃があげられる。反応圧は通常大気圧～50気圧程度である。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は1/4モルであるが、理論量の0.1～10倍供給するのが通常である。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比GHSVで表わすと、通常10～20000h⁻¹程度である。

【0039】

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

【0040】

実施例 1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5%) 3.52 g を水 7.61 g に溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、1~2 mm ϕ の球形の酸化チタン担体 (堺化学工業 (株) CS-300S-12) 25.0 g に滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを空气中 60℃ で 4 時間し、塩化チタン担持酸化ルテニウム触媒 28.0 g を得た。得られた塩化チタン担持酸化ルテニウム触媒 28.0 g のうち 4.0 g を室温で 2 mol/l に調整した水酸化カリウム水溶液 2.4 g と純水 1.2 g の混合溶液に 1 分間浸漬した。次に浸漬したものを室温で溶液ごとヒドラジーン水和物溶液 0.67 g に注加した。注加した際に溶液に発泡が観察された。発泡がなくなるまで約 15 分間放置した後、純水 4.0 g を注加し攪拌した。次にデカンテーションにより上澄み液を除去した。次に 2 mol/l に調整した塩化カリウム水溶液 30 ml を加え注加後攪拌し、デカンテーションにより上澄み液を除去した。この操作を 6 回繰り返すことで塩化カリウム水溶液洗浄を行った。次に洗浄したものを空气中 60℃ で 4 時間乾燥し、塩化カリウムを含む灰色の球状の固体を得た。

塩化カリウムとルテニウムのモル比の計算値は 1.4 であった。次に空气中で室温から 350℃ まで約 1 時間で昇温し同温度で 3 時間焼成し球形の固体を得た。得られた固体に 0.5 l の純水を加え、濾過することにより水洗を行った。この操作を 4 回繰り返した。水洗時間は約 4 時間であった。水洗したものを空气中 60℃ で 4 時間乾燥することにより 3.73 g の黒色球状の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.1$ 重量% であった。ルテニウム含量の計算値は、

$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7$ 重量% であった。

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を石英製反応管（内径12mm）に2.5g充填した。塩化水素ガスを192ml/min、酸素ガスを184ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を300℃とした。反応開始1.8時間後の時点で、反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $3.68 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —触媒であった。

単位触媒重量当りの塩素生成活性（ $\text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —触媒）＝単位時間当りの出口塩素生成量（ mol / min ）／触媒重量（g）

下式により求めた単位Ru重量当りの塩素の生成活性は $78.4 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —Ruであった。

単位Ru重量当りの塩素生成活性（ $\text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —Ru）＝単位時間当りの出口塩素生成量（ mol / min ）／Ru重量（g）

【0041】

実施例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%）3.52gを水7.61gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、1～2mmφの球形の酸化チタン担体（堺化学工業（株）CS-300S-12）25.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを空气中60℃で4時間し、塩化チタン担持酸化ルテニウム触媒28.1gを得た。得られた塩化チタン担持酸化ルテニウム触媒28.1gのうち4.0gを室温で2mol/lに調整した水酸化カリウム水溶液2.4gと純水1.2gの混合溶液に1分間浸漬した。次に浸漬したものを室温で溶液と共にヒドラジン—水和物溶液0.67gに注加した。注加した際に溶液に発泡が観察された。発泡がなくなるまで約15分間放置した後、純水30mlを加え注加後攪拌し、デカンテーションにより上澄み液を除去した。この操作を6回繰り返すことで水洗を行った。次に洗浄

したものを空气中60℃で4時間乾燥した。乾燥した触媒に、 1.4 mol/l に調整した塩化カリウム水溶液1.3gを含浸した後、空气中60℃で0.5時間乾燥し、塩化カリウムを含む灰色の球状の固体を得た。塩化カリウムとルテニウムのモル比の計算値は1.0であった。次に空气中で室温から350℃まで約1時間で昇温し同温度で3時間焼成し、球形の固体を得た。得られた固体に0.5lの純水を加え、濾過することにより水洗を行った。この操作を4回繰り返した。水洗時間は約4時間であった。水洗したものを空气中60℃で4時間乾燥することにより3.65gの黒色球状の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.1 \text{ 重量\%}$ であった。ルテニウム含量の計算値は、

$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\%}$ であった。

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に2.5g充填した。実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $3.63 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。

単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $77.3 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。

【0042】

比較例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%)0.70gを水4.0gに溶解した。水溶液をよく攪拌した後、12~18.5メッシュにそろえ、空气中500℃で1時間乾燥したシリカ(富士シリシア(株)製 キャリアクトG-10)5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下、室温から100℃まで30分で昇温し、同温度で2時間乾燥した後、室温まで放冷し、黒色固体を得た。得られた固体を100ml/minの空気気流下、室温から250℃まで1時間30分で昇温し、同温度で

3時間乾燥した後、室温まで放冷し、5.37gの黒色のシリカ担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.5 \text{ 重量\% であつた。}$$

この様にして得られたシリカ担持塩化ルテニウム触媒2.5gを酸化チタン担体で希釈せず、実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素をガスを202ml/minで流通させ、酸素ガスを213ml/minで流通させた以外は実施例1に準拠して行った。反応開始1.7時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.49 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であつた。

【0043】

比較例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、球状酸化チタン（堺化学工業（株）製、CS-300）を乳鉢で粉碎し、粉状にしたもの8.0gと二酸化ルテニウム粉（NEケムキャット（株）製）0.53gとを乳鉢ですりつぶしながらよく混合した後、12~18.5メッシュに成形して、酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は6.2重量%であつた。ルテニウム含量の計算値は4.7重量%であつた。

この様にして得られた酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを199ml/min、酸素ガスを194ml/minで流通させ、内温を299℃とした以外は実施例1に準拠して行った。反応開始2.3時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $0.83 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g触媒}$ であつた。

【0044】

比較例3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のオルトけい酸テトラエチル41.7gを186mlのエタノールに溶解し、室温で攪拌しながらチタニウムテトライソプロポキシド56.8gを注加し、室温で30分間攪拌した。次に、233mlの純水に酢酸0.14gを溶解することで調製した0.01mol/l酢酸水溶液にエタノール93mlをよく混合した水溶液を上記溶液に滴下した。滴下するに従って白色の沈殿を生成した。滴下終了後、同じく室温で30分間

攪拌した後、攪拌したまま加熱し102℃のオイルバス上で1時間リフラックスさせた。この時の液温は80℃であった。次に、この液を放冷した後ガラスフィルターで濾過し、500mlの純水で洗浄し、再度濾過した。この操作を2回繰り返した後、空气中60℃で4時間乾燥し、室温～550℃まで1時間で昇温し同温度で3時間焼成することにより、27.4gの白色な固体を得た。得られた固体を粉碎し、チタニアシリカ粉末を得た。

得られたチタニアシリカ粉末8.0gに市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%) 1.13gを水8.2gに溶解した液を含浸させた後、空气中60℃で1時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次に担持したものを水素50ml/min、窒素100ml/minの混合気流下、室温から300℃まで1時間30分で昇温し、同温度で1時間還元した後、室温まで放冷し、灰褐色のチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを得た。

得られたチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを100ml/minの空気気流下で、室温から600℃まで3時間20分で昇温し、同温度で3時間焼成することにより、8.5gの灰色の粉末を得た。得られた粉末を成形し、12～18.5メッシュとすることで、チタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であった。}$$

この様にして得られたチタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを酸化チタン担体で希釈せず、実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを180ml/min、酸素ガスを180ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始1.8時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.46 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0045】

比較例4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 (R

$\text{uCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 3.52 g を水 7.61 g に溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、1~2 mm ϕ の球形の酸化チタン担体（堺化学工業（株） CS-300S-12）25.0 g に滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを空气中 60℃ で 4 時間し、塩化チタン担持酸化ルテニウム触媒 28.2 g を得た。得られた塩化チタン担持酸化ルテニウム触媒 28.2 g のうち 4.0 g をヒドラジン—水和物溶液 0.67 g と純水 3.6 g の混合溶液に 15 分間浸漬した。次に空气中 60℃ で 4 時間乾燥し、3.74 g の固体を得た。得られた固体に 1.4 mol/l に調整した塩化カリウム水溶液 1.3 g を含浸した後、空气中 60℃ で 0.5 時間乾燥し、塩化カリウムを含む茶色の球状の固体を得た。塩化カリウムとルテニウムのモル比の計算値は 1.0 であった。次に空气中で室温から 350℃ まで約 1 時間で昇温し同温度で 3 時間焼成し球形の固体を得た。得られた固体に 0.5 l の純水を加え、濾過することにより水洗を行った。この操作を 4 回繰り返した。水洗時間は約 4 時間であった。水洗したものを空气中 60℃ で 4 時間乾燥することにより 3.74 g の黒色球状の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.1$ 重量% であった。ルテニウム含量の計算値は、

$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7$ 重量% であった。

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を実施例 1 と同様に石英製反応管に 2.5 g 充填した。実施例 1 と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを 210 ml/min、酸素ガスを 210 ml/min で流通させた以外は実施例 1 の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始 1.8 時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $1.79 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0046】

比較例 5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1~2 mm ϕ の球形の酸化チタン担体（堺化学工業製、CS-300S-12）10.1 g に、あらかじめ市販の

塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 37.3 重量%) 1.34 g を 3.74 g の純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、空气中 60℃ で 4 時間乾燥し、黒褐色の固体を得た。この固体を水素 (20 ml/min) と窒素 (200 ml/min) の混合気流下室温から 250℃ まで 2 時間で昇温し、同温度で 8 時間還元した。還元後、10.3 g の黒色固体を得た。次に、得られた固体を空气中で室温から 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成し、10.6 g の黒色触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.1 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であつた。}$$

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素をガスを 187 ml/min で流通させ、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.89 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であつた。

【0047】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であつて、活性の高い触媒を製造できる方法であり、従来はハロゲン化ルテニウムをヒドラジン処理しても活性の高い触媒は製造できなかったが、アルカリで前処理することによってヒドラジン処理で活性の高い触媒が製造できるという担持酸化ルテニウム触媒の製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、活性の高い触媒を製造できる方法であり、従来はハロゲン化ルテニウムをヒドラジン処理しても活性の高い触媒は製造できなかったが、アルカリで前処理することによってヒドラジン処理で活性の高い触媒が製造できるという担持酸化ルテニウム触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 担体に担持したハロゲン化ルテニウムを還元剤で処理した後に酸化する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、下記の工程を含む担持酸化ルテニウム触媒の製造方法。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものを還元性化合物で処理する工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100093285
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】 久保山 隆
【選任した代理人】
【識別番号】 100094477
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】 神野 直美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月28日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| 氏 名 | 住友化学工業株式会社 |